

金属製錬における熱力学の利用

山口勉功

(受取日:2009年9月26日,受理日:2009年10月16日)

Utilization of Thermodynamics in Extractive Metallurgy

Katsunori Yamaguchi

(Received Sep.26, 2009; Accepted Oct.16, 2009)

Historically thermodynamics was developed in order to describe the relation between heat and work, for example in steam engine. The traditional introduction to thermodynamics shows this traditional derivation. In metallurgy the application has been to relations between heat, temperature, pressure and chemical compositions. This field is often called metallurgical thermodynamics. Among the various, applicability of thermodynamics to extractive metallurgical processes, calculation methods combining stoichiometric relations with equilibrium constants and the availability of chemical potential diagrams are emphasized. For thermodynamically understanding of smelting processes, the phase equilibrium and distribution of minor elements among the metal, slag, and matte phases are reviewed.

Keywords : metallurgical thermodynamics, potential diagram, distribution ratio

1. はじめに

カルノーによる熱機関に関する洞察を機に、物質系と熱、 エネルギー、仕事量の関係を示す熱力学は次第に発展し、 ギブスによって化学反応を含む系に対して完全に体系的な 形で展開され、自然現象の中の自由エネルギー変化や物質 の状態変化を判断、予測するという今日の化学熱力学の体 系が完成された。このように歴史的に古くから学問体系を 築き上げられた化学熱力学を金属製錬へ適用することは、 乾式、湿式、鉄、非鉄製錬を問わず製錬反応に対する理解 を深め、さらに進んで操業改善の指針を与える。また従来 と異なる製錬方式や不純物の除去方法など新しい金属製錬 を考えるうえで大きな威力を発揮してきており、製錬熱力 学と呼ばれる学問領域にまで発展している。

製錬熱力学の非鉄金属製錬分野への応用の代表例として は、後藤による非鉄製錬における多成分系の平衡計算¹⁾,矢 澤による乾式製錬への化学ポテンシャルの利用²⁾などが挙 げられる。最近では、熱力学データを利用した平衡計算と 流体力学に基づいて製錬過程の熱と物質移動のシミュレー ションを行った研究もある。^{3,4)}また、製錬熱力学で培った 手法を新素材のプロセッシングにも応用する例も増えてお り、板垣や著者による機能性合金の製造に関するもの,^{5,6)} 横川による新素材への化学ポテンシャル図の応用⁷⁾などが ある。本稿では、銅、鉛、亜鉛と呼ばれる非鉄金属に限定 し、非鉄金属の製錬方法を簡単に説明した上で、ポテンシ ャル図や分配平衡など非鉄金属製錬における熱力学の利用 例を概説したい。

2. 製錬方法

まず初めに,金属の製錬方法の概略を述べる。金属元素 の中には金,銀など自然金属として産出するものもあるが, 多くの金属元素は硫化物,酸化物,炭酸塩などの鉱物とし て産出する。鉱物中の目的金属の濃度(品位)は一般に低 く,銅の場合は0.3~1 mass%程度である。このまま製錬

© 2009 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

Au* Ag* Fe S Pb Zn SiO₂ Cu 8.5 57 29.9 28.1 31.2 0.07 1.06 4.46

35

4.33

29.8

25.6

 Table 1
 Chemical composition of the copper concentrate (mass%),

するのでは効率が悪いので、採掘された鉱石は、鉱物の密度、硬度、磁性、湿潤性などの物理化学的性質の差異を利用した選鉱により、目的金属の品位を $20 \sim 50 \text{ mass}\%$ にした精鉱がつくられ、これが製錬の原料となる。一例として**Table 1**に銅精鉱の組成を挙げる。⁸⁾ 銅精鉱の主成分は黄銅鉱CuFeS₂であり、おおよそ銅と鉄とイオウの重量比は1:1:1程度であり、目的金属である銅に対して約2倍の質量の不純物が含まれている。銅鉱石にはその他、有価金属である金、銀や不純物成分である鉛、亜鉛、SiO₂、Al₂O₃なども含まれている。

450

2.7

金属の製錬操作は、乾式製錬と湿式製錬の大きく二つに 分けられる。乾式製錬は高温下で反応の促進と異相間で目 的金属と不純物の分離をはかる手法であり、 湿式製錬は目 的金属を室温付近の温度でイオンの状態にしておき、共存 元素や不純物の分離をはかった後、電気化学を利用して目 的元素を金属状態で回収する手法である。乾式製錬には, さらに酸化鉱を還元して金属を得る還元溶錬と,硫化鉱を 酸化して金属を得る酸化溶錬に分けられる。鉄鉱石、スズ 鉱などの製錬は還元溶錬であり、銅製錬は酸化溶錬である。 硫化鉱であっても鉛や亜鉛では、酸化焼結により酸化物に してから還元溶錬を行う場合もある。特殊な製錬方法とし て溶融塩電解がある。アルミニウムやマグネシウムなどは 酸素との親和力が非常に強く、また、水溶液中の析出電位 が水素より著しく低いので、水溶液の電解分解から金属が 得られない。このため溶融塩を電解質として用いた製錬が 行われている。

鉛と銅の乾式製錬プロセスの概略をFig.1に示す。9) 鉛の 乾式製錬の場合, PbS を主成分とする鉛精鉱を焼結炉で酸 化してPbOとする。この時SO2が生成するが,これは硫酸 原料として利用される。PbO は熔鉱炉にてコークスで還元 され,純度99 mass%程度の粗鉛になる。この還元溶錬に おいて鉱石に含まれる不純物のFeO は金属鉄に還元せずに, 溶剤として加えられるSiO2とCaOと反応させFeO_x-SiO2-CaO 系酸化物融体(スラグ)にして取り除かれる。得られ た粗鉛は湿式製錬である電解精製により精製され,純度 99.99 mass% の鉛が回収される。

一方,銅の乾式製錬はFeS-Cu₂S 系硫化物融体(マット) をつくるマット溶錬,マットから粗銅をつくる製銅溶錬, 粗銅を精製する電解精製に3つの行程に大別される。マッ



2.2

0.96

* : mass ppm.

Al₂O₃

1.25

0.14

Fig.1 Principal processes for extracting copper and lead from sulfide ore.

ト溶錬において銅精鉱中の鉄は酸化され,溶剤として加え られたSiO₂と反応しFeO_x-SiO₂系スラグとして分離され, 銅はマットとして50~65 mass%Cu程度まで濃縮される。 製銅溶錬は転炉と呼ばれる炉を用いる。製銅溶錬はマット 中の鉄をさらに酸化してスラグにし,銅をCu₂S(シラカ ワ)とする造スラグ期と,Cu₂Sを酸化し,純度99 mass% 程度の粗銅をつくる造銅期からなる。マット溶錬と製銅溶 錬の二つの炉を利用する理由の詳細は,ポテンシャル図の 中で説明するが,一度に粗銅までつくるとスラグへの銅の 溶解が大きくなり,銅の回収率が低下するからである。製 銅溶錬中に生じるスラグには銅が多く含まれるので,この スラグはマット溶錬に戻される。粗銅は電解精製を経て純 度99.99 mass%の陰極銅として回収される。

製錬反応に対する理論的な評価は,熱力学と速度論の両 面から行われる。乾式製錬においては高温での反応を利用 するため,反応速度が大きく,反応が平衡に達しやすいこ とから熱力学を利用しやすい。

3. ポテンシャル図

製錬においては化学反応の評価が欠かせない。熱力学量



Fig.2 Relation between oxygen and 1/T for various metal-oxygen system.

の数値での比較は勿論であるが、図的表示の有用性が広く 認められており、酸化物の標準生成自由エネルギー、 ΔG^0 ー 温度図(Ellingham 図)が最もよく知られている。さらに 直接的なものとして**Fig.2**に示すような $\log p_{02} - 1/T$ 図があ る。この図より酸化鉱の還元製錬の基本が説明できる。

今,金属Xが酸化し,酸化物 X_mO_n になる反応を式(1) で表すと,反応の自由エネルギー変化, ΔG と反応に関与す る活量,aの間には式(2)が成り立つ。

$$\frac{2m}{n} \mathbf{X} + \mathbf{O}_2(\mathbf{g}) = \frac{2}{n} \mathbf{X}_m \mathbf{O}_n \tag{1}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + \mathbf{R} T \ln \frac{a_{\mathrm{X}mOn}^{2/n}}{a_{\mathrm{X}}^{2m/n} p_{02}}$$
(2)

ここで ΔG_0 は標準自由エネルギー変化,Rは気体定数,T は絶対温度を表す。pは分圧であるが,正確には101.325 kPaの純粋気体を基準とする活量である。平衡状態とすれ ば $\Delta G = 0$ となり,式(2)は平衡定数Kを用いて次式で表す ことができる。

$$\Delta G^{0} = -\mathbf{R}T \ln K = -\mathbf{R}T \ln \frac{a_{X_{m}O_{n}}^{2/n}}{a_{X}^{2m/n} p_{02}}$$
(3)

さらに、 ΔG_0 はエンタルピー、HとエントロピーSの関数として式(4)で示され、反応式(1)に対しては式(5)が得られる。

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = \mathbf{A} + \mathbf{B} T \tag{4}$$

$$\log K = \frac{2}{n} \log a_{XmOn} - \frac{2m}{n} \log a_X - \log p_{O2}$$
$$= -\Delta H^0 / 2.303 \text{R} T + \Delta S^0 / 2.303 \text{R}$$
(5)

ここで、X、X_mO_nを純粋な物質とし、 $a_{M} = a_{MmOn} = 1$ とし て $\log p_{02} \varepsilon 1/T$ に対してプロットすると、**Fig.2**に示される ように、傾きが $\Delta H^{0}/2.303$ Rの直線がそれぞれの金属につ いて得られる。金属に対する酸素の親和力は上にあるもの ほど弱く、下のものほど強いから、下位にある物質を還元 剤として用いると上位の酸化物から金属を得ることができ る。RT ln p_{02} は酸素ポテンシャルと呼ばれるが、一定温度 下で $\log p_{02}$ がそれに対応する量になるので、製錬の分野で は $\log p_{02}$ を酸素ポテンシャルとみなし、**Fig.2**を酸素ポテ ンシャルと温度の関係図としている。

次にC-O間の次の反応式(6)について考えてみる。

 $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g),$ $\Delta G^0/\text{J} = -565160 + 172.03T \quad ^{10)} \quad (6)$ $\log p_{02} - 2\log(p_{\text{CO}2}/p_{\text{CO}}) = -2950/T + 8.98 \quad (7)$

式(7)より、CO-CO₂平衡において p_{02} は、一定の温度Tでは p_{co2}/p_{co} の比率により決まる。Fig.2には各CO₂/CO比率におけるlog p_{02} も示している。

次にPbOの還元溶錬について考えてみる。この図から分かるように、PbOの還元にはPb-PbOの線より下になる log p_{02} が必要になる。炉内で $p_{C02}/p_{C0} = 100$ 程度にした log p_{02} をつくることができれば、還元が進みPbOは金属鉛 になる。この時の平衡反応は次式で表される。

 $PbO + CO(g) = Pb + CO_2(g)$ (8)

一方, 鉛鉱石中の不純物である鉄に着目してみる。Fe-FeOの線を見ると, FeOは $p_{co2}/p_{co} = 1$ 程度で金属鉄に還 元されることが分かる。不純物である鉄は酸化物の形態と してスラグへ移行させたいので, 鉛製錬では $1 < p_{co2}/p_{co} <$ 100のlog p_{02} の雰囲気をつくることで, FeOは還元せずに スラグとし, PbOのみを還元する。実際の製錬ではPb, PbO, FeOは融体であり, PbOとFeOについてはスラグ融 体中に存在するので $a_{Pb0} = a_{Fe0} = 1$ ではないが, 鉛の還元溶 錬はこの図より理解できる。図に示されるように酸素との 親和力の強いシリコンであっても、2000 K以上の温度では 炭素飽和下でSiO₂をシリコンに還元することができる。こ れが太陽電池用のシリコン製造の基本となる。

前述したように,非鉄金属は硫化物として産出すること も多く,金属,Xとイオウ,Sとの親和力を考えることも重要 になる。式(1)と同様に硫化物の反応を考えると次式が得ら れる。

$$\frac{2m}{n} \mathbf{X} + \mathbf{S}_2(\mathbf{g}) = \frac{2}{n} \mathbf{X}_m \mathbf{S}_n \tag{9}$$

解 説



Fig.3 Sulfur-Oxygen potential diagram at 1573 K.

$$\log K = \frac{2}{n} \log a_{XmSn} - \frac{2m}{n} \log a_X - \log p_{S2}$$
$$= -\Delta H^0/2.303 R T + \Delta S^0/2.303 R \qquad (10)$$

この関係からlog $p_{52} - 1/T$ により硫化物の平衡を考える こともできる。しかしながら、実際の製錬では金属XとO およびSに対する親和力を同時に評価することが重要であ る。そこで、一定温度でlog p_{02} とlog p_{52} の関係をグラフに したポテンシャル図が利用されている。Fig.3に1573 Kに おけるM-S-O系のイオウー酸素ポテンシャルを示す。計算 にあたってはM、M_mS_n、M_mO_nの活量は $a_{M} = a_{MmSn} =$ $a_{MmOn} = 1$ としている。この図において、式(1)と式(9)の平 衡関係は、それぞれ水平と垂直の線で表され、これらの線 で囲まれる左下側は金属、上は酸化物、右側は硫化物の安 定領域になる。硫化物と酸化物の境界である左下から右上 への斜めの線は、式(1)と式(9)を組み合わせた次の平 衡関係を示す。

$$\frac{2}{n} X_m S_n + O_2(g) = \frac{2}{n} X_m O_n + S_2(g)$$
(11)
$$\log K = \frac{2}{n} \log a_{XmO_n} - \frac{2}{n} a_{XmS_n} + \log p_{S_2} - \log p_{O_2}$$
(12)

SO₂の平衡も次式で規定されるので,その等圧線は直線 で描き表される。Fig.3にはp_{SO2}=0.1の線を一点鎖線で示 している。¹⁰⁾

$$(1/2)S_2(g) + O_2(g) = SO_2(g),$$

 $\Delta G^0/J = -3616600 + 72.48T$ (13)

硫化物の製錬では一般に空気中の酸素を用いてイオウを SO2として除去するので、一定のpso2下でps2を減少させな がらpso,が増加していくと考えられる。したがって、炉内 の雰囲気は等pso、線に沿って図の右下から左上に変化する。 空気中の酸素 (pso2=0.21) が酸化に利用され、その酸素 の反応率を50%程度とみなすと、気相中のSO2分圧は pso2=0.1となり、硫化物が空気で酸化される場合は、図中 のpso2=0.1の一点鎖線に沿って反応が進むと考えられる。 したがって、この図からFeS, ZnS は酸化物に、PbS, Ni₃S₂, Cu₂Sは酸化物になるまえに金属を生じる可能性が予測され る。一般に硫化物は、まず空気で酸化し酸化物に変えた後、 還元して金属を得ることができるので,実際に鉛,亜鉛製 錬などはこの経路を採っている。しかし銅の場合は、他の 共存硫化物を全て酸化物にしてもCu2Sとして存在させるこ とができ、しかもそのCu₂Sを酸化するだけで金属銅を生成 できることが分かる。図の下方にあるシリコンやアルミニ ウムに関しては硫化物と酸化物の平衡する線だけが示され ている。これらの元素はイオウに対する親和力が大きいが, 酸素との親和力も大きいため、硫化物であってもすぐに酸 化物に変わる。鉄は図に見られるように銅、鉛、亜鉛など の非鉄金属と似た酸素とイオウとの親和力を有しており. 非鉄金属の製錬ではいつでも大量に共存する鉄の挙動に注 意を払う必要があることが分かる。

Fig.3は関与する物質の活量を常に1として描いてあるが、 この中の銅と鉄の関係を重ね合わせ、SiO₂を含め、Cu-Fe-S-O-SiO₂の5元系における金属-マット-スラグの相平衡 と相互溶解を考慮に入れて描いた、矢澤による1573 Kのイ オウー酸素ポテンシャル図^{2),11)}を**Fig.4**に示す。図中、左上 の部分はCu-Cu₂S-Cu₂Oの平衡を示す。右下部分はFe-FeS-FeOの相平衡で表わされるが、FeOとFeSがSiO₂と反応す ることによりマット-スラグ系融体が生成され、pqのよう な45°の線で表わされる。スラグのFeOの活量は0.3~0.45 程度の間で変化し、FeSの活量はCu₂Sが存在しないFeSマ ット (pq線)からCu₂Sマット (C点)にかけて1~0まで 大きく変化する。したがってマット中のCu 濃度であるマッ ト品位一定の線はpq線に平行な破線で示され、品位があが るとA→B→Cの方向で製錬が進む。品位が上がるほどポ テンシャル変化が大きくなることが注目すべきことである。

マットースラグの共存する範囲は図中のpqrstp内に限ら れ,qrは固体鉄析出の還元下限,rsは溶銅析出限界,stは 酸素ポテンシャル上昇による固体マグネタイトの析出限界, tpはpso2=1での常圧下での製錬限界を示す。前述したよ うに銅精鉱の空気による酸化製錬を考えると,およそ pso2=0.1の線に沿って反応が進むと考えられる。通常Aあ たりの精鉱から50~65 mass%Cuのマットをつくるのが マット溶錬で,この際のポテンシャルの変化は僅かである。



Fig.4 Simplified Sulfur-Oxygen potential diagram for the system Cu-Fe-S-SiO₂ at 1573 K.

このマットを転炉で酸化しB点より少し先75 mass%Cu ぐらいの白カワにするのが造スラグ期で,これより酸化が 進むと固体マグネタイトの析出が問題になるので,スラグ を一度除去してしまい,白カワだけを酸化する造銅期に移 る。C点に至ると溶銅を分離析出し,やがて白カワ相が消 失すると溶銅中の硫黄が減り,酸素が増えて,D点あたり で転炉を用いた造銅期の操業が終了することになる。この ように製錬反応の過程を理解するうえでポテンシャル図は 重要である。

4. 分配平衡と溶解度

実験で得られた平衡データを熱力学的に解析し,また製 錬現場の現象を結びつけるために,熱力学データの活量を 実用濃度のmass%へ変換することは有用である。そこで, スラグー金属平衡を例にして考えてみる。今,金属Xはス ラグ中では酸化物の形態で存在すると反応式(14)で書き 表される。

$$X + \frac{v}{2}O_2(g) = XO_v$$
 (14)

ここで酸化物成分の化合物は、CuO_{0.5}、FeO_{1.5}、AIO_{1.5} など金属一原子を基準として表示し、Cu₂O、Fe₃O₄、Al₂O₃ などの多原子分子の形をとらないことに注意する。これは 理論と実用との二つの理由がある。Fig.5 にスラグ中の酸化 物の活量係数を単原子分子 XO_v と多原子分子 X_mO_n につい て算出し、モル分率に対してプロットしたものである。¹²⁾ XO_vの活量係数は組成が変化して、ほぼ一定の値をとるが、 X_mO_nの場合では組成により大きく変化し、ヘンリーの法則



Fig.5 Activity coefficients of oxides plotted against mole fraction of oxides in the slag at 1523 K.

に従わないことになってしまう。実用上の大きな利点として、この方法で酸化物の活量を表記すると式(15)のように 書くことができる。ここで、n_Tは100gの質量のスラグに おける全構成成分のトータルモル数を、成分XのM_Xは原 子量を表す。n_Tを用いると、反応式(14)の平衡定数は式(16) で表される。

$$a_{\rm XO} = \gamma_{\rm XO} N_{\rm XO} = \gamma_{\rm XO} \frac{n_{\rm X}}{n_{\rm T}} = \gamma_{\rm XO} \frac{{\rm mass} \% {\rm X}}{M_{\rm X} n_{\rm T}}$$
(15)

$$K = \frac{a_{\rm XOV}}{a_{\rm X} p_{\rm O2}^{\nu/2}} = \frac{[n_{\rm T}](\gamma_{\rm XO\nu})({\rm mass}\%{\rm X})}{(nT)[\gamma_{\rm X}][{\rm mass}\%{\rm X}] \ p_{\rm O2}^{\nu/2}}$$
(16)

ここで,()はスラグ相,[]は金属相に関するものを示す。実際の化学分析で得られるスラグ中の酸化物の濃度は金属Xに換算したときの値であり、実験値をそのまま用いることができる利点がある。また、Fig.6に示されるように、シリケートスラグーマット-溶銅の平衡実験の分析値から算出された $n_{\rm T}$ は、マット品位に対して変化は僅かで、メタル相の $[n_{\rm T}]$ =1.53、スラグ相の $(n_{\rm T})$ =1.47、マット相の $\{n_{\rm T}\}$ =1.21とすることで±3%以内で簡便に近似することができる。 12 ,13)

金属製錬では,不純物をスラグ相に分配して除去し,目 的金属を金属相やマット相に濃縮することを基本とする。 したがって,スラグ相-金属相間やスラグ相-マット相間



Fig.6 Total moles of constituents in 100 grams of slag, matte and copper phases.

の金属の分配比は重要なデータとなる。Xのスラグ相と金属相間の分配比, L^{s/M}xは式(17)の(mass%X)/[mass%X]で 定義され,分配比が大きくなるほどXがスラグ相に分配さ れることを示す。この式を整理して対数をとると式(18)が 得られる。

$$L_{X^{s/M}} = \frac{(\text{mass}\%X)}{[\text{mass}\%X]} = \frac{K(n_{\rm T})[\gamma_{\rm X}]p_{\rm O2}^{\nu/2}}{[n_{\rm T}](\gamma_{\rm XO\nu})}$$
(17)

 $\log L_{X^{s/M}} = \log K + \log[\gamma_X] - \log(\gamma_{XO\nu})$

$$+ \log \frac{(n_{\rm T})}{[n_{\rm T}]} + \frac{v}{2} \log p_{\rm O2}$$
(18)

K, n_Tは既知であり,活量係数はほぼ一定と見なすと, *L*^{s/M}_Xとpo2の対数プロットは直線的な関係を示し,その傾 斜v/2よりスラグ中のXの溶存価数が分かる。金属相中の 活量係数は比較的実測されたデータが多いので,この溶存 価数が分かればスラグ中のXO_vの活量係数を導出すること ができる。

Fig.7には武田らと矢澤らにより実験的に決定された酸化 鉄スラグと溶銅間の各種金属の分配比を一括して示す。^{14,15)} 図中,AはFeO_x-SiO₂二元系,CはFeO_x-CaO-SiO₂三元系, DはFeO_x-CaO二元系における分配比を示している。前述 したように分配比の傾きは溶存価数に依存する。2価の金 属に比べ銅だけが著しく傾きが小さいのは銅が1価の酸化 物としてスラグに溶存しているためである。よって,po2依 存性の小さい銅をスラグから完全に還元除去することは難 しいことが分かる。分配比は,おおよそ酸素との親和力に 従い上から鉄,コバルト,スズ,鉛,ニッケル,銅の順番 に値が小さくなる。po2が大きくなると分配比は大きくなり 金属はスラグに入りやすくなり,鉄は溶銅相よりもスラグ



Fig.7 Distribution ratios of metals between the FeO_x-SiO₂-CaO slag and liquid copper at 1573 K in relation with oxygen potential.

銅などの分配比はFeO_x-SiO₂, FeOx-CaO二元系スラグで 大きく, FeOx-CaO-SiO2三元系で小さくなっている。鉛の 場合は例外的で,分配比はスラグ組成による依存性が大き く,FeO_x-CaO二元系スラグにおいて最も小さく,SiO₂濃 度の増加に伴い大きくなる。このため鉛のメタル相への回 収にはFeO_x-CaO二元系スラグが,鉛のスラグ相への除去 にはFeO_x-SiO₂二元系スラグが適していることが分かる。

金属の分配は酸化物の塩基度から考えることができる。 一般に塩基性酸化物と酸性酸化物は中和反応を起こすため, 親和力が大きくなる。PbO は塩基性酸化物で,酸性酸化物 であるSiOっを含有するスラグへは溶解しやすく、塩基性酸 化物であるCaO を含むスラグへは溶解し難い。スラグと酸 化物の親和力は活量係数からも理解することができる。 FeO_r-CaO-SiO₂三元系におけるPbOとAsO₁₅の活量係数 をそれぞれFig.8, Fig.9 に示す。16,17) 塩基性のPbO 活量係 数は酸性スラグであるFeO_x-SiO₂二元系側で小さな値を示 し、塩基性スラグであるFeO_x-CaO二元系側で大きくなる。 一方,酸性酸化物であるAsO1.5はPbOと逆の挙動を示し, ヒ素の除去能はFeO_x-SiO₂二元系スラグよりもFeO_x-CaO 二元系スラグが大きいことが分かる。このように金属製錬 においてスラグの塩基度は重要であり、不純物をスラグへ 除去させるために、また目的金属のスラグへの溶解による 損失を抑制するためにスラグの塩基度が制御されている。

スラグへの銅溶解度とマット品位の関係をFig.10に示 す。¹⁸⁾ 銅の溶解度はマット中の銅濃度が低い領域ではマッ ト中の銅品位と共に増大し,20~30 mass%Cuのマット品 位でピークを呈した後,30~60 mass%Cu のマット品位域



mass% FeO_x

Fig.8 Activity coefficient of PbO in the FeO_x-SiO₂-CaO slag at 1573 K.



mass% FeO_x

Fig.9 Activity coefficient of AsO_{1.5} in the FeO_x-SiO₂-CaO slag at 1573 K.

でマット品位が増大すると若干減少する傾向を示す。さら にマット品位が65 mass%Cuを超えるあたりから, 銅溶解 度が急激に増大する。これが銅製錬において,マット溶錬 で50~65 mass%Cuの品位のマットを作り,鉱石中の大部 分の鉄をスラグに取り込ませて,そのスラグを除いた後, 転炉で製銅溶錬が行われる理由である。図から分かるよう に,より高いマット品位での操業になる転炉スラグ中の銅 溶解度は大きいが,マット中の鉄濃度は既に低いため生成 されるスラグ量(質量)は少なく,mass%Cu×スラグ量で 得られるスラグへ損失される銅量は多くない。

スラグへの銅の溶解度(mass%Cu)については,酸化態 溶解(mass%Cu)Oと硫化態溶解(mass%Cu)Sから構成さ れるとして,次式に基づき熱力学的な考察が行われてい る。¹⁸⁻²⁰⁾

$(mass\%Cu) = (mass\%Cu)_O + (mass\%Cu)_S$	(19))
--	------	---

 $CuS_{0.5}(l) + 1/4O_2(g) = CuO_{0.5}(l) + 1/4S_2(g)$ (20)

反応式(20)に基づくと,酸化態溶解については次のよう に書き表される。



Fig.10 Oxidic and sulfidic dissolution of copper in the slag along with total copper content in the slag against matte grade at 1573 K.

 $(\text{mass}\%\text{Cu})_{\text{O}} = [K(n_{\text{T}}) \ M_{\text{Cu}} \ a_{\text{Cu}\text{S}0.5} \ /(\gamma_{\text{Cu}\text{O}0.5})](p_{\text{O}2}/p_{\text{S}2})^{1/4}$ (21)

ここで、Kは平衡定数、 (n_T) はスラグ100g当たりのスラグ 構成成分のモル数の総和、 $a_{CuS0.5}$ はマット中の $CuS_{0.5}$ の活 量、 $(\gamma_{Cu00.5})$ はスラグ中の $CuO_{0.5}$ 成分のラウール基準の活 量係数、 M_{Cu} は銅の原子量を表わす。一方、銅の硫化態溶 解は次式で書き表される。

$$(mass\%Cu)_{\rm S} = a_{\rm CuS0.5}(n_{\rm T}) M_{\rm Cu} / (\gamma_{\rm CuS0.5})$$
 (22)

ここで, (γ_{cus0.5})はスラグ中のCuS_{0.5}成分のラウール基準の 活量係数である。熱力学量に基づき算出されたスラグへの 銅の溶解度をFig.10に示している。銅濃度の低い低品位マ ット領域では(mass%Cu)sが主要な溶解形態であり, 20~ 30 mass%Cuのマット品位でピークを示した後マット品位 の増加に伴い減少する。一方, (mass%Cu)oはマット品位 の増加に伴い大きくなることが分かる。

5. おわりに

熱力学の応用は、カルノーの熱機関を含めると150年以 上の歴史を有しており、エントロピー概念の社会工学や生 体膜などのバイオ工学への適用など、幅広い領域にまで広 がっている。本稿では、このように歴史的に古く、体系化 された熱力学の幅広い応用のごく一部に過ぎない非鉄金属 製錬における熱力学の利用例を紹介した。熱力学の使い方 の一例として見本となれば幸甚である。

金属製錬はすでに成熟した分野であるが、資源リサイク

ルや環境調和型の金属生産プロセスの創製も今後の重要な 課題であり、従来の不純物除去に関する研究に加え、プロ セス全体のエネルギー評価などへも製錬熱力学の利用が期 待される。金属スクラップ中の不純物は鉱石などとは異な り、人工的に混在しているものであるため従来の金属製錬 で取り扱っていた物質系より複雑,多元化している。また, スクラップ中にはハロゲンを含む有機物質が混入している ことも多く、廃棄物処理や金属製錬においてダイオキシン や塩化物の問題を引き起こしている。今後はこのような多 成分系における熱力学データの測定,集積,評価活動や, 無機物質のみならず有機物質も製錬熱力学の研究対象とな ると考える。酸化物融体の塩基度は金属製錬においては重 要な知見を与えるが、相対的な塩基度は分かっても、絶対 的な尺度は未だ確立していない。横川による本誌の巻頭 言21)にあるように、その尺度を導くヒントが生成エンタル ピー. 混合エンタルピー. 活量などの熱力学諸量の中に宿 っているのかもしれない。熱測定会員の皆様と協力しなが ら、学問としての熱力学の理解を深め、精度の高い熱力学 データの測定手法の開発と熱力学データベースの構築によ り、熱力学の利用をさらに広げていきたいと考えている。

本稿をまとめるにあたっては、矢澤彬、板垣乙未生およ び故 武田要一らの論文と資料を参考にさせていただいたこ とを記して、これらの著者に対して謝意と敬意を表する。

文 献

- 1) 後藤佐吉, 日本鉱業会誌 97, 107 (1981).
- 2) A. Yazawa, Metall.Trans.B 10B, 307 (1979).
- H. H. Kellogg, International Symposium on Quantitative Description of Metal Extraclion Processes, ed. by N. J. Themelis and P. F. Duby, TMS-AIME, New York, 267 (1991).
- 4) D. G. C. Robetson, TMS EPD Congress, 347 (1995).
- 5) 板垣乙未生, 資源と素材105, 195 (1989).
- 6) 山口勉功, J.MMIJ 125, 375 (2009).
- 7) 横川晴美, 新熱測定の進歩1, 37 (1992).
- や村崇編,サステナブル金属素材プロセス入門,アグ ネ技術センター(2009).
- 9) 日本金属学会編, 金属製錬工学, 丸善 (1999).
- O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1991).
- A. Yazawa, Can. Met. Quart., 13, 443 (1974) M-S-O.
- Y. Takeda, S. Ishiwata and A. Yazawa, *Trans. Japan Inst. Metals*, 24, 518 (1983).

- A. Yazawa, Proc. 2nd. Int. Sympo. On Metall. Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, 701 (1984).
- 14) A. Yazawa and M. Hino, *ISIJ International* 33, 79 (1993).
- Y. Takeda, S. Kanesaka, M. Hino and A. Yazawa, Pyrometallurgy'95, IMM, Cambridge, 285 (1995).
- M. Kudo, E. Jak, P. Hayes, K. Yamaguchi, Y. Takeda, Metal. Mater. Trans.B 31B, 15 (2000).
- Y. Takeda, Zinc & Lead' 95, CIM and MMIJ, Sendai, 766 (1995).
- 18) G. Roghani, Y. Takeda, K. Itagak *Metal. Mater. Trans. B* **31B**, 705 (2000).
- 19) M. Nagamori, J. Metals 46, 65 (1994).
- Y. Takada, Yazawa Int. Sympo. Metall. Mater. Process. Vol.1, TMS, San Diego, 341 (2003).
- 21) 横川晴美:熱測定 35, 219 (2008).

要 旨

歴史的に古く学問体系を築き上げられた化学熱力学の金 属製錬への適用は,製錬反応に対する理解を深め,操業改 善の指針を示し,不純物の除去など金属製錬を考えるうえ で大きな威力を発揮してきており,製錬熱力学と呼ばれる 学問領域にまで発展している。本稿では非鉄金属製錬にお ける熱力学の応用例を概説する。ポテンシャル図は製錬の 反応過程を理解するうえで有効である。また,不純物の除 去やスラグへ目的金属の損失を検討するうえで,異相間の 分配平衡と溶解度の熱力学的な考察が行われている。



山口勉功 Katsunori Yamaguchi 岩手大学 工学部 マテリアル工学科, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, TEL. 019-621-6367, FAX. 019-621-

1EL. 019-621-6367, FAX. 019-621-6373

e-mail : benko@iwate-u.ac.jp 研究テーマ:金属熱化学,金属製錬 趣味:ロシア文学,落語